

1/7/5

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007441456

WPI Acc No: 1988-075390/ **198811**

**Readily peelable pressure sensitive adhesive compsn. - is UV-curable and
is formed on a light-transmissible supporting sheet**

Patent Assignee: NITTO ELECTRIC IND CO (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63030581	A	19880209	JP 86174859	A	19860725	198811 B
JP 95021131	B2	19950308	JP 86174859	A	19860725	199514

Priority Applications (No Type Date): JP 86174859 A 19860725

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 63030581	A	6
-------------	---	---

JP 95021131	B2	5	C09J-009/00	Based on patent JP 63030581
-------------	----	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 63030581 A

Compsn. comprises pressure sensitive adhesive cured by light and blowing agent, and foams on setting. The compsn. is UV-curable, and is formed into a layer on a support sheet which is light-transmittable, and gives a 30-98 Shore hardness after hardening and before foaming. Its elongation rate is less than 10% after hardening and before foaming.

ADVANTAGE - Compsn. has excellent adhesion before blowing treatment and also adhesive force loss property.

0/0

Derwent Class: A81; G03

International Patent Class (Main): C09J-009/00

International Patent Class (Additional): C09J-003/00; C09J-005/08;
C09J-007/00

④日本国特許庁 (JP)

⑤特許出願公開

⑥公開特許公報 (A) 昭63-30581

⑦Int.Cl.	識別記号	序内登録番号	⑧公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J AQ	7102-4J	
C 09 J 3/12	J AU	7102-4J	
3/14	J AT	7102-4J	
5/00	J GQ	8016-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑨発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑩特 願 昭61-174859

⑪出 願 昭61(1986)7月25日

⑫発明者 黒野 龍夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑬発明者 田中 直満 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑭発明者 大橋 望 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑮出願人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑯代理人 弁理士 藤本 慎

明細書

1. 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

2. 特許請求の範囲

1. 光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤。
2. 紫外線硬化型のものである特許請求の範囲 第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付設されて粘着シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
4. 文片シートが光透過性のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発泡前ににおけるシェア硬度が30~98度である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発泡前ににおける伸び率が10%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

2. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなり、所定の処理でその接着力が低下ないし消失する粘着シートなどに好適な硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

従来の技術及び問題点

従来、止めなどに便益な接着力消失型粘着シート、すなわち先ずは通常の粘着シートの如く被着体を粘着することができ、その後既定の処理で接着力を低下せしめて接着体の剥離を容易とした粘着シートにおける感圧性接着剤としては、加熱硬化タイプのもの、紫外線硬化タイプのもの、発泡タイプのものが知られていた。また、感圧性接着剤を加熱軟化する方法、ガラス転移点以下の温度に冷凍する方法も知られていた。

しかしながら、加熱硬化タイプのものにあっては、硬化処理に要する時間が多いうえに處理後の接着力の低下度も小さくて利潤率が低く、

点があった。紫外線硬化タイプのものにあっては、処理所要時間に難点はないが、やはり耐候容易性に乏しい難点があった。発泡タイプのものにあっては、耐候容易性に乏しいうえに軟質組成物基底性接着剤の場合、発泡過程の泡熱による軟化で剥離に至する力の上昇や発泡後の算吸着などの難点があった。他方、加熱軟化方式、溶解方式にあっては、處理に要する時間が多いため難点があった。

従って、処理前には充分な接着力を有し、処理後は接着力の消失性に劣れて耐候容易性が良好で、しかも処理所要時間の少ない接着力消失型基底性接着剤は知られていなかった。殊に、例えばシート法(積層法)で形成された粘着含有セラミック複層シートの切断テープのように、接着性が良好な複層体を自然にあるいはその用途のみで離去できる程度に耐候容易性の優れる接着力消失型基底性接着剤は知られていなかった。

問題法を解決するための手段

本発明者は上記した問題点に鑑み、接着性が良好な複層体の場合にも良好な接着容易性を示し、処

による剥がし作用などが併用作用して優れた接着力消失化特徴を示す。

発明の構成要素の例示

本発明の接着力消失型接着剤は、光照射により硬化する基底性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものである。

光照射により硬化する基底性接着剤としては公知のものを用いることができる。例えば、ゴム系ないしてクリル系等の基底性接着剤に光重合性化合物すなわち、分子中に少なくとも2個の光重合性基團-炭素二重結合を有する低分子量化合物及び光重合開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ボリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエスチル系ボリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル約50~93.5质量%とこれと共重合可能な他の不饱和基團約50~0.5质量%との共重合体等からなるアクリル系ボリマなど、その質量

基底性時間の短い接着力消失型接着剤を開發するためには既存研究を重ねた結果、光照射により硬化する基底性接着剤に発泡剤を配合して硬化発泡タイプのものとすることにより、光硬化タイプ及び発泡タイプが有する処理所要時間の短時間性を併なうことなく、両タイプの接着力低下機構が相乗作用して予想外の耐候容易性を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は光照射により硬化する基底性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型接着剤を提供するものである。

作用

本発明の接着力消失型接着剤は、硬化によるノンタック化で接着力が低下し、後述の発泡過程における加熱軟化による接着力の上昇及び発泡後の再接着が抑制されると共に、ノンタック化及び発泡による凹凸が軟化しない有効接着面積の減少化のそれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの噴射

平均分子量が5000~3000000のものをベースボリマとし、これに必要に応じてホリソシアホート化合物、アルキルニーテル化メラミン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を併用する場合その配合量はベースボリマ100质量部あたり約0.1~10质量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が10000以下のものが適当である。硬化処理による基底性接着剤の三次元網状構造の形成熱量の点よりは分子量が5000以下で分子中に光重合性基團-炭素二重結合を2~6個、既に3~6個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンケエリスリトールトリアクリレート、ベンケエリスリトールテトラアクリレート、ジベンケエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート、ジベンケエリスリトールヘキサアクリレートなどをあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-アクリルジアクリリ

シート、1.8-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートや布張のオリゴエステルアクリレートなどをあげることができる。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光照射による三次元網状化が不充分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化処理後発泡処理前ににおける状態が柔らかすぎて発泡処理中に衝撃現象を起こして発泡による表面の粗面化を図るしたり、発生ガスが抜けたりして発泡状態が形成されなかったりして好みしくない。他方、配合量が過多であると感圧性接着剤の可塑化が過しく充分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて発泡が阻害されたりして好みしくない。

本発明の感圧性接着剤においては、硬化後かつ発泡前ににおけるシェア硬度が30~98度、好みしく

は70~90度、伸び率が10%以下となる程度が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても満足できる程度の硬化処理（接着力の低下）を施しうるときもある。

光重合開始剤としては、例えばイソブロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラー共ケトン、クロロテオキサントン、ドテシルテオキサントン、ジメチルテオキサントン、ジエチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感圧性接着剤の光

照射による三次元網状化が不充分となり、接着力の低下が過小となって好みしくない。他方、配合量が过多であると接着剤に光重合開始剤が残留することがあつたりして、被覆体によっては不適合な場合がある。

なお、本発明においては例えはトリエチルアミン、テトラエチルベンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合促進剤を併用してもよい。

本発明においては通常、自然状態下に使用するものであるので貯蔵時、使用時等における硬化の進行を防止する点で紫外線硬化型の組成とすることが好みしいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる光重合剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類などで代表される無機系のもの、アソビスイソブチロニトリル、アソジカルボンアミド、パリウムアソジカルボキシレート等のアソ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホン-3、3'-ジスルホヒドラジン、4、4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)等のヒドラジン系化合物、カートルイレンスルホニルセミカルバジド、4、4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等のセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1、2、3、4-チアトリアソール等のトリアソール系化合物、N、N'-ジニトロソベンタメテレンテトラミン、N、N'-ジメチル-N、N'-ジニトロソテレフタルアミド等のN-ニトロソ系化合物などで代表される有機物のもの等、公知のものをあげることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感圧性接着剤中への分散などの点で好みしく用いられる。マイクロカプセル化発泡剤としては、マイクロファーマ(F-36, F-50, F-70:商品名、松本油脂社製)などの市販品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~300重量部が一般であるが、付

のように使用発泡剤の種類、あるいは加熱条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに既定されない。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、発泡剤の接着力消失化処理は、光照射による硬化処理と、発泡剤からなる。使用発泡剤が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化処理の開始と発泡処理の開始との時間的間隔はいずれが先であってもよいし、偶発性を同時に開始してもよい。しかし、感圧性接着剤の層における少なくとも裏面層が硬化した後に発泡状態が形成されるように処理することが、発泡ガスの挿引を接着体の剥がしに有効に作用せしめて接着力消失性を高める点で望ましい。このようにすれば、被着体をその発泡時に感圧性接着剤層より自然に離れさせることができる場合もある。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、まず被着体を接着剤としてその被着体に既定の処理を施し、処理後は被着体の保持が不適で容易に被着体を離すことができるよう重ねられる用途に

被着体が光透過性である場合は格別、光透過性でない場合は硬化処理を可選とするため皮膚基材を光透過性のものとすることが必要である。前記したセラミック接着シート、半導体ウエハ等を小片に切削してチップ化する層の固定用接着シートを形成する場合には、光透過性、強度等の点よりポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的硬いフィルムが好ましく、その厚さは25~500μが適当である。

発明の効果

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合後からなる硬化発泡タイプのものであるので、硬化発泡処理前における接着性に優れると共に、硬化発泡処理後の接着力消失性にも優れしており、その接着力消失性は、セラミックコンデンサ形成用の溶剤含有セラミック接着シートの切削チップをその表面によりあるいは発泡時に自然に離すことができる程度のものである。

実施例

既述している。その例としては、セラミック接着シート(未焼結物)、半導体ウエハ等を小片に切削してチップ化する層の固定用接着シート、バターン形成用マスキングの接着層、片面のうに既定の処理を施す必要のある被処理物の2枚を重ねせて接着するための造りなし背面接着テープ、チップ等のユニットを一時的に連続するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の実用性においては、感圧性のものとされるのが通常であるが、その感圧性は、上記したように硬化状態の形成は感圧性接着剤の裏面層のみであってもよい。従って、追跡の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含有する感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を設けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤を接着剤層より抜けやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を設ける方式のものにあっては、被

実施例1

アクリル酸アチル100部(重合部、以下同様)、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体(算数平均分子量約20万)100部、オリソシアノート系架橋剤10部、マイクロフェアーフ-30 60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及びローヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン2部を混合して接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーフ-30を用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例3

マイクロフェアーフ-30を120部用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例4

マイクロフェアーフ-30を120部用いたほかは実施例2に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調

製した。

比較例1

マイクロフェア-F-30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例2

光重合開始剤の2-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発泡タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例3

実施例1で用いた共重合体100部とポリイソシアキート系架橋剤10部とからなる接着剤が失効の感圧性接着剤を調製した。

評価試験

〔剥離試験〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、易接着処理した感さ100μmのポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを作製した。

次に、合計65部のBaTiO₃とCaTiO₃、15部

のメチルメタクリレート共重合体及び合計20部のトルオールとブタノールの混成からなり、感さ0.05μm、大きさ100mm×100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの定位置に内部電極を印刷しながらその20枚を、接着シートの感圧性接着剤面の上に重ね重ねて圧着した後バターンに沿ってナイフでポリエスチルフィルム部分まで切り込みながら大きさ1.5mm×2.5mm角のチップに切削した。

ついで、ポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射し硬化処理を施した。

既いで、光を45度の角度に傾斜させてこれに100℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発泡処理し、この傾斜状態でチップが自動的に剥れるか否かを調べ、チップのすべてが剥れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

〔シェア硬度〕

JIS-K 6301のスプリング式硬さ試験(A形)に従い20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコーンで封入性処理したポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを作製し、これより感圧性接着剤面を剥かして12μmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう昔ろ空ねて作製した。なお、硬化処理はポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射することにより行なった。結果を表に示した。

〔伸び率〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコーンで封入性処理したポリエスチルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30μmとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを作製し、ポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて60mJ、160mJ又は260mJの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさ5mm×50mmのものを切り出してその感圧性接着剤面のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、破断するまでの伸び率より算出した。結果を表に示した。

		実施例			比較例				
		1	2	3	4	i	2	3	
30	100	60mJ	○	×	○	×	×	×	
		160mJ	○	×	○	×	×	×	
		260mJ	○	×	○	×	×	×	
70	150	60mJ	○	○	○	○	×	×	
		160mJ	○	○	○	○	×	×	
		260mJ	○	○	○	○	×	×	
シ		硬化処理前	12	13	16	16	11	16	
ア		硬化	60mJ	33	36	40	40	35	
ア		硬化	160mJ	72	75	76	79	73	
ア		硬化	260mJ	94	94	98	96	95	
伸		60mJ	7	6	2	2	7	170	
び(%)		160mJ	3	5	1	1	5	220	
び(%)		260mJ	1	1	0	0	0	190	
初期接着力(g/mm)		580	380	400	300	440	970	690	

なお、表にはチップに対する感圧性接着剤層の初期接着力(180度ピール値、引張速度300mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロフェアの発泡特性を示したグラフである。

特許出願人 日立電気工業株式会社
代理人 本多

